

11/29/1 (Item 1 from file: 350)
DIALOG(R)File 350:Derwent World Pat.
(c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001366660 WPI Acc No: 75-16294W/10

XRAM Acc No: C75-W16294

Aryl diaoxy methyl ketone prepn. - from alkyl nitrite, aryl methyl ketone and alkanol, used as photo-sensitisers in polymer hardening

Patent Assignee: (UNIC) UNION CARBIDE CORP

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
DE 2432563	A	750227	7510	(Basic)
FR 2235907	A	750307	7516	
JP 50040538	A	750414		

7524

Priority Data (CC No Date): US 376964

(730706)

Abstract (Basic): Aryldialkoxymethyl ketone (IV) is prepd. by reacting a 1-12C alkyl nitrite with an arylmethyl ketone having formula $\text{CH}_3\text{CR}''\text{O}$ (II) and an alcohol having formula $\text{R}'\text{OH}$ (III) (where R' is 6-12c aryl and R'' is 1-12C alkyl), under anhydrous conditions in the presence of a strong acid catalysts, pref. anhydrous HCl or opt. HF, BF_3 , and BF_3 etherate, in catalytic quantities, e.g., 0.1-100 (5-25) wt. % w.r.t. wt. of reaction mixt. (IV) are photosensitisers for irradiation hardening of monomers and polymers with actinic rays, and may be used in concns. of 0.1-25 (0.5-10%). (IV) act quickly and cause no yellowing action when added to white pigmented compsns. e.g. paints or coatings.

⑤

Int. CL²:

C 07 C 49-84

⑦ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 32 563 A1

⑩

Offenlegungsschrift 24 32 563

⑪

Aktenzeichen:

P 24 32 563.1-42

⑫

Anmeldetag:

6. 7. 74

⑬

Offenlegungstag:

27. 2. 75

⑭

Unionspriorität:

⑮ ⑯ ⑰

6. 7. 73 USA 376964

⑱

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Aryldialkoxymethylketonen

⑲

Anmelder:

Union Carbide Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑳

Vertreter:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.; Pat.-Anwälte,
6000 Frankfurt

㉑

Erfinder:

Borden, George Wayne, Charleston;
Trecker, David John, South Charleston; W.Va. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

32 563 A1

2432563

PATENTANWALTE

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON (0811) 287134
287014

6 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 39

Case: C-9283-G

W&Sch

UNION CARBIDE CORPORATION
270 Park Avenue
New York, New York 10017
U.S.A.

Verfahren zur Herstellung von Aryldialkoxymethylketonen

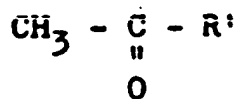
509809/1134

Im Zusammenhang mit dem Bestreben, die Verschmutzung der Luft zu vermeiden, hat das Strahlungshärten von Monomeren und Polymerisaten große Bedeutung gewonnen. Bei der Strahlungshärtung mit aktinischen Strahlen ist vorzugsweise ein Fotosensibilisierungsmittel anwesend, um die Reaktion zu beschleunigen. Obwohl bereits viele Fotosensibilisierungsmittel bekannt sind, werden immer noch neue und verbesserte Verbindungen für diesen Verwendungszweck gesucht. Zu den in neuerer Zeit entdeckten geeigneten Fotosensibilisierungsmitteln gehören die Aryldialkoxymethylketone. Es ist jedoch schwierig, diese herzustellen, und das derzeit einzige verfügbare Verfahren zu ihrer Herstellung wird in der U.S.-Patentschrift 2 995 573 beschrieben, gemäß dem Acetophenon mit Nitrosylchlorid umgesetzt wird.

Aryldialkoxymethylketone werden hergestellt, indem ein Alkylnitrit mit einem Arylmethylketon in Anwesenheit eines Alkohols und von Chlorwasserstoff unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen umgesetzt wird. Die Aryldialkoxymethylketone sind ausgezeichnete Fotosensibilisierungsmittel für das Strahlungshärten von monomeren und polymeren Zusammensetzungen mit aktinischen Strahlen. Sie machen nicht gelb und verleihen der Zusammensetzung eine bessere Beständigkeit als andere bekannte Fotosensibilisierungsmittel.

Es wurde nun ein neues Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Aryldialkoxymethylketone gefunden. Die für dieses Verfahren geeigneten Alkylnitritverbindungen sind bekannt; sie enthalten etwa 1 - 12 Kohlenstoffatome, vorzugsweise etwa 1 - 6 Kohlenstoffatome, in der Alkylgruppe. Viele Alkylnitrite sind im Handel erhältlich, und sie können leicht hergestellt werden, indem ein Alkalimetallnitrit mit einem Alkohol in Kontakt mit einer starken Säure, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt wird. Beispiele für Alkylnitrite sind: Methylnitrit, Äthylnitrit, Propylnitrit, Isopropylnitrit, Hexylnitrit, Decylnitrit, 2-Äthylhexylnitrit, Dodecylnitrit und andere lineare und verzweigte Alkylnitrite.

Bei den für die erfindungsgemäße Reaktion geeigneten Arylmethylketonen handelt es sich ebenfalls um bekannte Verbindungen. Die für dieses Verfahren geeigneten Ketone werden durch die allgemeine Formel dargestellt:



gegebenenfalls substituierte
worin R' eine Arylgruppe mit etwa 6 - 12 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl, Naphthyl, Toly, Xylyl, Methylnaphthyl und dergleichen, bedeutet. Beispiele dafür sind: Acetophenon, Methyltolylketon, Methylnaphthylketon, Methylbenzylketon, Methylxylylketon und andere bekannte Ketone.

Geeignete Alkohole sind die aliphatischen Alkohole der Formel:



worin R'' eine Alkylgruppe mit etwa 1 - 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 1 - 6 Kohlenstoffatomen, bedeutet. Die normalen Alkohole werden bevorzugt. Diese Verbindungen sind bekannt und im Handel erhältlich; Beispiele dafür sind: Methanol, Propanol, Äthanol, Isopropanol, die Butanole, Pentanole, Hexanole, Heptanole, Octanole, Nonanole, Decanole, Undecanole und Dodecanole.

Als Katalysator für die Reaktion eignen sich starke Säuren, wie Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Bortrifluorid und Bortrifluoridätherate. Weniger wirksam sind andere bekannte starke Säuren, wie Schwefelsäure.

Die Reaktion wird vorzugsweise unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt, um die Bildung von Nebenprodukten und unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Theoretisch wird 1 Mol Alkylnitrit mit 1 Mol Arylmethylketon und 1 Mol Alkohol umgesetzt, um die Aryldialkoxymethylketone zu erzeugen. Im

allgemeinen wird es jedoch vorgezogen, einige Reaktionsteilnehmer in überschüssigen Mengen zu verwenden, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. So kann man pro Mol Arylmethylketon etwa 1 - 10 Mol oder mehr, vorzugsweise etwa 1 - 3 Mol, Alkylnitrit und etwa 1 - 50 Mol oder mehr, vorzugsweise etwa 2 - 15 Mol, Alkohol verwenden. Der Katalysator kann in einer Konzentration von etwa 0,1 - 100 Gew.-% der Reaktionsmischung, vorzugsweise etwa 5 - 25 Gew.-%, verwendet werden.

Die Reaktion kann bei einer Temperatur von etwa -20 bis 100°C oder höher, vorzugsweise etwa 0 bis 50°C, durchgeführt werden. Sie kann bei jedem Druck, ob unteratmosphärisch, atmosphärisch oder überatmosphärisch, vorgenommen werden. Die Reaktionszeit ist natürlich unterschiedlich und hängt von den jeweiligen Reaktionsteilnehmern, der Temperatur, dem Druck und der Beschickungsmenge ab. Im allgemeinen ist die Reaktion jedoch innerhalb einiger Stunden abgeschlossen, und manchmal ist sie bereits fast beendet, sobald die Reaktionsteilnehmer miteinander vermischt worden sind. Wenn ein Überschuß an Alkohol verwendet wird, kann der Alkohol als Lösungsmittel für die Reaktion dienen. Es kann jedoch auch jedes gewünschte inerte, wasserfreie, organische Lösungsmittel in der Reaktionsmischung verwendet werden.

Bei einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das Verfahren zweckmäßigerweise so durchgeführt werden, daß das Alkylnitrit in einem getrennten Reaktionsgefäß erzeugt wird und dann unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen in die Reaktionsmischung aus Arylmethylketon, Alkohol und Katalysator destilliert wird. Gegebenenfalls kann das Alkylnitrit auch kondensiert und dann zu der Reaktionsmischung gegeben werden, gegebenenfalls mit einem Lösungsmittel verdünnt. In beiden Fällen ist es wichtig, daß im wesentlichen wasserfreie Bedingungen herrschen. Nach Abschluß der Reaktion wird das Aryldialkoxymethylketon nach herkömmlichen Verfahren, wie Extraktion, Destillation oder dergleichen, gewonnen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Aryldialkoxymethylketone eignen sich als Fotosensibilisierungsmittel für mit aktinischem Licht strahlungshärtbare Zusammensetzungen, und zwar können sie in den für Fotosensibilisierungsmittel üblichen Konzentrationen von etwa 0,1 - 25 %, vorzugsweise etwa 0,5 - 10 %, verwendet werden. Es wurde gefunden, daß diese Verbindungen zu einer raschen Härtung führen, und außerdem bewirken sie kein Vergilben, wenn sie weiß-pigmentierten Zusammensetzungen, wie Farben oder Überzügen, zugegeben werden. Die Farb- und Überzugszusammensetzungen können natürlich noch weitere Zusatzmittel, die normalerweise in solchen Zusammensetzungen anwesend sind, einschließlich weitere Fotosensibilisierungsmittel, enthalten.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung:

Beispiel 1

Die Reaktionsvorrichtung bestand aus zwei Glaskolben mit Rührvorrichtung, die untereinander mit Glasröhren verbunden waren, so daß die Äthylnitritdämpfe, die in dem ersten Kolben erzeugt wurden, unter die Oberfläche der Flüssigkeit in dem zweiten Kolben eingeblasen wurden. In den ersten Kolben wurden 140 Teile Natriumnitrit, 200 Teile Wasser und 400 Teile Äthanol gegeben. Der zweite Kolben wurde mit 900 Teilen Äthanol, 100 Teilen wasserfreiem Chlorwasserstoff und 120 Teilen Acetophenon beschickt. Beide Kolben wurden auf einer Temperatur von 25 - 30°C gehalten. In den ersten Kolben wurden tropfenweise 240 Teile konzentrierte Chlorwasserstoffsäure während einer Dauer von 1 1/2 Stunden zugegeben, und das erzeugte Äthylnitritgas wurde in den zweiten Kolben geblasen. Nachdem die Entwicklung von Äthylnitrit beendet war, wurde der erste Kolben entfernt, und der zweite Kolben wurde 1 Stunde lang auf 45 - 50°C erwärmt. Äthanol, Chlorwasserstoff und andere niedersiedende Materialien wurden unter vermindertem Druck destilliert, bis eine endgültige Temperatur von 45°C bei einem

Druck von 10 mm erreicht war. Das rohe Reaktionsprodukt wurde 1 Stunde lang bei 50°C mit 5%igem wässrigem Ätzalkali neutralisiert. Die ölige Phase, die abgetrennt wurde, wurde mit 500 Teilen Isopropyläther extrahiert. Der Isopropylätherextrakt wurde durch Destillation eines azeotropen Gemisches getrocknet, und der Isopropyläther wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das rohe Produkt (144 Teile) wurde in einer 91-cm-Drehbandkolonne fraktioniert, und man erhielt eine Vorlauffraktion von 9,0 Teilen mit einem Siedepunkt von 73 - 127°C, 126,4 Teile α, α -Diäthoxyacetophenon mit einem Siedepunkt von 127 - 129°C und einen Rückstand (8,6 Teile).

Beispiel 2

In einen 1-Liter-Kolben mit Rührvorrichtung wurden 70 g Natriumnitrit, 200 ccm wasserfreies Methanol und 100 ccm Wasser gegeben. Dieser Kolben war mit einem zweiten 1-Liter-Kolben verbunden, so daß das in dem ersten Kolben erzeugte Methylnitritgas unter den Flüssigkeitsspiegel des zweiten Kolbens geblasen werden konnte. In den zweiten Kolben wurden 500 ccm wasserfreies Äthanol, das 10 Gew.-% wasserfreien Chlorwasserstoff enthielt, und 60 g Acetophenon gegeben.

In den ersten Kolben wurden tropfenweise im Laufe einer Stunde bei einer Temperatur von 25 - 30°C 120 g konzentrierte Chlorwasserstoffsäure gegeben. Nachdem noch 1 Stunde lang gerührt worden war, wurde der erste Kolben entfernt und der Inhalt verworfen, während der zweite Kolben bei 25 - 30°C noch 1 Stunde lang gerührt wurde. Eine Analyse der rohen Reaktionsmischung durch Gasphasenchromatographie und ein Vergleich der Retentionszeiten mit bekannten Verbindungen ergab, daß Äthanol, Chlorwasserstoff und höhersiedende Fraktionen, die aus 18,14 % Acetophenon, 3 nicht identifizierten Verbindungen in Konzentrationen von 9,11, 7,42 und 19,24 % und 46,1 % α, α -Diäthoxyacetophenon bestanden, anwesend waren.

Beispiel 3

In einen 1-Liter-Kolben mit Rührvorrichtung wurden 70 g Natriumnitrit, 100 g destilliertes Wasser und 125 g Isopropanol gegeben. Die Mischung wurde auf 0 - 15°C gehalten, während innerhalb von 15 Minuten 97 g 36%ige Salzsäure zugegeben wurden, wonach dann weitere 30 Minuten bei der gleichen Temperatur gerührt wurde. Als die Mischung stengelassen wurde, bildeten sich zwei Phasen. Die untere wässrige Phase wurde verworfen, und die obere Phase von Isopropylnitrit in Isopropanol wurde über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet.

In einen zweiten 1-Liter-Kolben mit Rührvorrichtung wurden 24 g Acetophenon, 180 g wasserfreies Isopropanol und 76 g einer wasserfreien Lösung von 10 Gew-% Chlorwasserstoff in Isopropanol gegeben. Die Lösung wurde auf 0 - 5°C abgekühlt, und die Isopropylnitritlösung wurde im Verlauf von 30 Minuten tropfenweise zugegeben, und dann wurde 1 weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die Mischung über Nacht bei Zimmertemperatur stengelassen worden war, wurde sie in einem Vakuumrotationsverdampfer gestrippt, bis eine endgültige Temperatur von 50°C bei 2 mm Hg erreicht war. Der Rückstand von 47 g war eine Mischung von etwa 37,5 g α, α -Diisopropoxyacetophenon und 9,5 g Acetophenon, die durch weitere Reinigung voneinander getrennt werden können.

Die gemäß den vorangegangenen Beispielen hergestellten Aryldialkoxymethylketone wurden verschiedenen Beschichtungszusammensetzungen zugegeben, und diese wurden durch aktinische Strahlung ausgehärtet.

Beschichtungszusammensetzung 1

Es wurde eine Beschichtungszusammensetzung aus den folgenden Komponenten hergestellt:

LOEA*	50 Teile
Neopentylglykol-diacrylat	20 Teile
Phenoxyäthylacrylat	30 Teile
Fotosensibilisierungsmittel	1 Teil

* LOEA = Acrylatderivat von Leinsamenölepoxyd mit durchschnittlich 2,9 Acrylylgruppen.

Die Zusammensetzung wurde in einer Filmdicke von etwa 0,05 mm auf Stahlplatten "Bonderite Nr. 37" aufgetragen. Diese Schicht wurde durch Belichtung mit der durch eine Argonwirbelstromplasmabogenstrahlungsquelle erzeugten Strahlung nach dem in der U.S.-Patentschrift 3 650 669 beschriebenen Verfahren ausgehärtet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

<u>Fotosensibilisierungsmittel</u>	<u>Laufgeschwindigkeit (m/Min.)</u>	<u>"Sward"- Härte</u>	<u>Acetonbeständigkeit (Sek.)</u>
DMAP*	30,5	8	240
DMAP*	61,0	4	30
DMAP*	91,4	4	10
DEAP**	30,5	14	250
DEAP**	61,0	6	70
DEAP**	30,5	4	15
DIPAP***	30,5	16	420
DIPAP***	61,0	6	60
DIPAP***	91,4	4	20

* DMAP = α, α -Dimethoxyacetophenon

** DEAP = α, α -Diäthoxyacetophenon

*** DIPAP = α, α -Diisopropoxyacetophenon

Es wurde eine Reihe von Beschichtungszusammensetzungen aus den folgenden Komponenten zubereitet:

* HEA = 2-Hydroxyäthylacrylat
** TMDI = Trimethylhexan-diisocyanat

Wie die Beschichtungszusammensetzung 1 wurden auch diese Beschichtungszusammensetzungen auf Stahlplatten "Ponderite Nr. 37" aufgetragen und nach dem gleichen Verfahren ausgehärtet. Das Aushärten ging sehr schnell vonstatten. Die Ergebnisse sowie die verwendeten Fotosensibilisierungsmittel sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

<u>Fotosensibilisierungs- mittel</u>	<u>Laufgeschwin- digkeit (m/Min.)</u>	<u>"Sword"- Härte</u>	<u>Acetonbe- ständigkeit (Sek.)</u>
DMAP	30,5	40	> 500
DMAP	61,0	8	80
DMAP	91,4	4	40
DEAP	30,5	42	> 500
DEAP	61,0	24	380
DEAP	91,4	6	40
DIPAP	30,5	36	> 500
DIPAP	61,0	32	370
DIPAP	91,4	8	40

Beschichtungszusammensetzung 3

In diesem Fall wurden drei verschiedene pigmentierte Beschichtungszusammensetzungen, die aus den nachstehend aufgeführten Komponenten hergestellt worden waren, unter Verwendung von Mitteldruck-Quecksilberdampflampen mit einer Leistung von 4,4 kW ausgehärtet. Die Stahlplatten wurden mit einer Schicht von 0,10 mm Dicke versehen.

Zusammensetzung A: EPOA*	40 Teile
Pentaerythrit -triacrylat	10 Teile
TiO ₂	50 Teile
Fotosensibilisierungsmittel	5 Teile

Zusammensetzung B: EPOA*	40 Teile
Pentaerythrit -triacrylat	10 Teile
Ruß	10 Teile
Fotosensibilisierungsmittel	3 Teile

Zusammensetzung C: EPOA*	40 Teile
Pentaerythrit -triacrylat	10 Teile
Ultramarineblau	30 Teile
Fotosensibilisierungsmittel	4 Teile

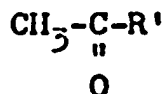
*EPOA = Acrylatderivat von Sojaölepoxyd mit durchschnittlich etwa 2,1 Acrylylgruppen.

Alle oben genannten Zusammensetzungen wurden ausgehärtet, und es wurde gefunden, daß man bei Verwendung von Dialkoxycetophenon als Fotosensibilisierungsmittel gelfreie Zusammensetzungen erhielt, wenn die Zusammensetzung stengelassen wurde, was bei Verwendung von Trigonal-14 nicht der Fall war. Trigonal-14 ist eine Mischung der n-Butyl- und Isobutyläther von Benzoin im Verhältnis 1 : 1. Es wurde außerdem gefunden, daß bei Verwendung von Benzoin als Fotosensibilisierungsmittel die Zusammensetzung während des Mischvorganges gelierte.

<u>Zusammen- setzung</u>	<u>Fotosensibilisierungs- mittel</u>	<u>Belichtungs- zeit (Sek.)</u>	<u>Ergebnisse</u>
A	Trigonal-14	18	klebrig
A	Trigonal-14	30	nicht klebrig
A	α,α -Diäthoxyacetophenon	18	nicht klebrig
A	α,α -Diisopropoxyaceto- phenon	12	nicht klebrig
B	Trigonal-14	-	-
B	α,α -Diäthoxyacetophenon	42	nicht klebrig
B	α,α -Diisopropoxyaceto- phenon	42	nicht klebrig
C	Trigonal-14	18	klebrig
C	Trigonal-14	25	nicht klebrig
C	α,α -Diäthoxyacetophenon	18	nicht klebrig
C	α,α -Diisopropoxyaceto- phenon	18	nicht klebrig

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Herstellung von Aryldialkoxymethylketonen, dadurch gekennzeichnet, daß es die Umsetzung eines Alkyl-nitrits mit etwa 1 - 12 Kohlenstoffatomen mit einem Aryl-methylketon der Formel:



und einem Alkohol der Formel:



unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen und in Anwesenheit einer katalytischen Menge eines starken Säurekatalysators, der zum Katalysieren der Reaktion ausreicht, umfaßt, wobei R' Aryl mit etwa 6 - 12 Kohlenstoffatomen und R'' Alkyl mit etwa 1 - 12 Kohlenstoffatomen bedeuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von α, α -Diäthoxyacetophenon Äthylnitrit mit Acetophenon und Äthanol unter Verwendung von Chlorwasserstoff als Katalysator umgesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von α, α -Diisopropoxyacetophenon Äthylnitrit mit Acetophenon und Isopropanol unter Verwendung von Chlorwasserstoff als Katalysator umgesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator wasserfreier Chlorwasserstoff verwendet wird.